

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 02268778 A

(43) Date of publication of application: 02.11.90

(51) Int. CI

A63B 37/00

(21) Application number: 02054793

(22) Date of filing: 06.03.90

(30) Priority:

06.03.89 US 89 319640

(71) Applicant:

ACUSHNET CO

(72) Inventor:

GENDREAU PAUL M CADORNIGA LAURO C

(54) GOLF BALL

(57) Abstract:

PURPOSE: To advance initial speed by including a specified amount of two kinds of specific polybutadienes, metallic salts of unsaturated carboxylic acids, catalysts derived from peroxides and inorganic fillers, respectively.

CONSTITUTION: A golf ball contains over 40% approx. cis-1,4 content of polybutadiene about 15-85phr. with below 50 approx. Mooney viscosity catalyzed by VIII group metal, over 40% approx. cis-1,4 content of polybutadiene about 15-85phr. with below 50 approx. Mooney viscosity catalyzed by lanthanoid, metallic salts

of unsaturated carboxylic acid about 25-45phr., about 0.2-2.0phr. of catalysts derived from peroxides and inorganic fillers about 5-25phr. In the formation of a golf ball, when two kinds of polybutadienes, matallic salts of carboxylic acid and inorganic fillers are mixed together, the temperature of the mixture rises. The mixing is to be continued until a good dispersion is obtained. The temperature of the mixture is lowered lower than the bottom end of the maximum stability temperature of a free radical initiator and the free radical initiator is added, mixed, put in the mold and hardened under pressure at a high temperature.

COPYRIGHT: (C) 1990, JPO

⑩日本国特許庁(JP)·

①特許出願公開

@ 公開特許公報(A)

平2-268778

Mint. Cl. 5

庁内整理番号 啟別記号

❷公開 平成2年(1990)11月2日

A 63 B 37/00

7810-2C L

> 請求項の数 3 (全7頁) 審査請求 有

4発明の名称 ゴルフポール

> 頁 平2-54793 倒特

顧 平2(1990)3月6日 20出

図1989年3月6日図米国(US)図319640 優先権主張

アメリカ合衆国 マサチユーセツッ州 02777 スワンシ の発明 者 ポール エム ジエン

> ー スーザン ドライブ 55 ドルー

アメリカ合衆国 マサチューセツッ州 02748 サウス ラウロ シー カドー の発明 者

ダートマス ロツク オダンディー ロード 570

アメリカ合衆国 マサチユーセツツ州 02742 ニユーベ アクシユネツト カン 頭 人

ツドフォード ベルヴィル アペニユー (番地なし) パニー

100代 理 人 弁理士 柳田 征史 外1名

- 1. 発明の名称 ゴルフポール
- 2. 特許請求の新聞
- 1) 約40%を越えるシス-1,4合有量および約50米萬 のムーニー粘度を持つ、複数触媒作用によるポリ ブクジエンを約15~約85phr 、約40%を越えるシ ス-1.4含有量および約50未満のムーニー粘度を特 つ、ランタニド触媒作用によるポリプタジエンを 約15~約15phr 、不飽和カルポン酸の金属塩を約 25~約45phr 、通歌化物放旗を約0.2 ~約2.0phr、 および無線充填材を約5~約25phr 会むゴルフポ
- 1) 技不飽和カルボン酸の金属塩を、ジアクリル酸 亜鉛およびグメタクリル被亜鉛の中から選択する ことも特徴とする請求項1記載のゴルフポール。
- 3) 貧遺酸化物放媒が、a-a ピス(t-プチルベルオ キャ) グイソプロピレンペンゼンと1.1-ジ (t-ブ チルペルオキシ) -8.8.5- トリメチルシクロヘキ サンとの組み合わせであることを特徴とする請求 項1記載のゴルフポール。

3. 発明の詳細な説明

本見明は、ゴルフボールに、さらに詳しく述べ れば、それぞれムーニー粘度が 50(50HL 3+4(100 *C))未満の二種類のポリプラジエンの混合物か ら成る改良型ゴルフポール製品に関する。 ゴルフボールには、ワンピース、ツービースお よび巻き付けの三つの接達がある。 クンビース ゴルフボールは、中空でない、均質なゴム状材料 の書まりであり、ツービースゴルフポールは、中 立でないゴム芯の回りにカバーを成形したもので ある。 巻き付けゴルフボールは、中心に弾性の

糸を包ま付けて思さ付け芯にしてある。 次いで、その思さ付け芯の思うにカバーを放影する。 その中心は中変でないゴムの関まりまたは様件を 充填した頃になっている。

ここで使用する用語「ゴルフボール製品」は、 単一の、ワンピースゴルフボール、ツーピースゴ ルフボールの芯またはカバー、または巻き付けゴ ルフボールの芯またはカバーを意味する。

来国ゴルフ協会 (USCA)は、ゴルフボール目体の 競技を含む、ゴルフ競技の規則を定めている。 USCA規制に一致をせる競技はなく、事実、USCA規 制に反する「ホット」ボールを販売していること を認めている会社もある。 ゴルフボールの大 メーカー ならUSCA規制に反する「ホット」ボール を言葉に 製造できるであろうが、規則 違反をする と、すべてのUSCA競技から組出されることになる ので、るの造ったメーカーはすべて USCA規制を再 守している。 USCAが定めた、ゴルフボール開の 三種項の性能は執があり、一つは選度に関し、第三のは 鉄は全体の距離に関するものである。

遠載条件は、一般には最高初期退度と呼ばれ、ゴルフボールが、 USGAが認定した設置で制定して、毎秒76.2a(25G フィート)の速度を超えてはならないと定められている。 この速度には25の公差がある。即ち最高許容速度は毎秒17.12e(255フィート)である。 ほとんどのメーカーが安全保険を見込んでおり、平均最高速度をややせい値、例えば無砂16.2-77.11e(25B-263 フィート)の範囲にしてあり、「規制違反」とみなされる危険性を避けている。

1967年7月公布の米面特許第4,663,257 号は、二種類のポリプクジェンの混合物をツービースゴルフボールの芯に使用することを開示しているが、そこではポリプクジェンの一つが70~100 [NL144(100°C)]) のムーニー結束を有する。

出願者は、ここに、それぞれ約50(50ML 1:4(100°C)) 未換のムーニー粘度を持つ二種類のポリプクジェンの混合物から成るゴルフボール製品を課免した。 本範疇に係わるブルフボール

は、ポリプクジェンの一種類だけから成るゴルフポール、またはポリプタジェンの一種類と矢然ゴムから成るゴルフポールに対して、 初期進度が約0.32a()フィート)病上していることが分かった。

本税明に係わるゴルフボール製品は、ツービースゴルフボールの芯として特に有用であることが 分かった。

本明報書名上び請求項に使用するムーニー粘度の値は、ASTK D1646-74 により求めたが、試験パラメーク.位し1+4(100°C) であった。 「し」は大型回転子の使用を意味し(「S」は小型四転しを指す)、「1」は、モーター始動前に提供の中で試料を緩めるのに要した。 時間を分で表わしたもので、「4」はモーター始動後の、はみを取った時間を分で表わしたもので、「100°C」は試験値度である。

本免明に係わるゴルフボール製品は、それぞれ 約50米 展のムーニー 粘度を待つ、二種間のポリブ クジエンの混合物、不認和カルボン酸の金属は、 およびフリーラジカル関告剤から返る。 ゴルフ ボール製品の重量または色を調節するために、無 優克集材を加えても良い。

二種酸のポリプタジェンのそれぞれのシス・1.4 金有量は、約40% よりも大きく、好ましくは約90 な以上である。 狂せしくは、二種間のポリブク ジェンのそれぞれが、約35~50、より行ましくは 約40~45のムーニー粘度を持つ。 好ましくは、 ポリブクジエンの一方は、ブクジエンモノマーを ニッケルまたはコバルト会有性様で集合をせて調 賢し、もう一方のポリブクジエンは、ランクニド 食事数量の存在下でプタジエンモノマーから重合 させる。 ブクジエンモノマーからポリブクジエ ンを開催するために世界するニッケル会有技能に は、何久は、ケイソク土上に付けたニッケルの様 な一成分触線、ラネーニッケル/四塩化チタンな どの二成分触媒、およびニッケル化合物/有限金 裏ノトリフルオロホウ 放送エーテレートの後な三 股分性報がある。 ニッケル化合物の例として は、祖体上の理元ニッケル、ラネーニッケル、位

化ニッケル、カルボン酸ニッケル、および有機ニ ッケル雑塩がある。 有税金属の例には、トリエ チルアルミニウム・トリーハープロピルアルミニウ ム、トリイソプチルアルモニウム、および トリ-n- ヘキシルアルミニウムの後なトリアルキ ルアルミニウム・A-ブチルリチウム、Bec-ブチル リチウム、tert・プチルリチウム、および1.4-ブ ラン ジリテウム、などのアルキルリテウム、ジ エチル亜鉛およびジブチル亜鉛などのジアルキル. 亜鉛、等がある。 これらの触媒の存在下におけ るブクジエンの重合は、一般に、反応器にブナジ エンモノマーモ、政防族、労働収るよび指揮式表 化水素粒素の様な物剤、およびオクラン酸ニッケ ルキトリエチルアルミニウムなどの触媒と共に加 人、子の決定したムーニー粘度を持つ生成物が得 られる様に、反応温度を5°~60°Cの範囲内にい友 応圧力を1~数気圧の範盤内に関節し、如ち大気 圧から約10気圧にして行なう。

コパルト会有技能の例としては、コパルト元素 およびラネーコパルト、塩化コパルト、臭化コパ

ルト、サウ化コパルト、酸化コパルト、研験コパ ルト、以親コバルト、リン肚コバルト、ファル量 コパルト、コパルトカルポニル、アセチルアセト ン観コパルト、ジエチルジチオカルパミン設コパ ルト、コパルトアニリニウム亜硝酸塩、コパルト ジニトロシルクロライド、等がある。 特に、こ れらのコパルト化合物と、ジアルキルアルミニウ ムモノクロライド(例えばジエチルアルミニウム モノクロライドおよびジイソプチルアルミニゥム モノクロライド) 、トリアルキルアルミニウム (供えば、トリエチルアルとニウム、トリ・n- ブ ロビルアルミニウム、トリイソプチルアルミニゥ ム・およびトリーロー ヘキシルアルミニウム)。お よび塩化アルモニウムとの組み合わせ、またはア ルキルアルモニウムセスキクロライド(例えば、 エチルアルミニウムセスキクロライド) および塩 化アルミニウムとの組み合わせが、 シス-1.4位 会型賞合体の興製に使用するのに違した放映であ る。 コパルト食有粒似を使用するポリブクジェ ンの異質方法は、ニッケル含有益級を使用する方

往と似ている。

ランナニド含有技能としては、ランナニド系土 類元素化合物(以後、単にランナニド化合物と呼 よ)、有機アルとニウム化合物、ルイス塩蓄およ び、温沢的に、ルイス酸がある。 ランナニド化 会物には、原子番号 87~71の金属の、ハロゲン化 物、カルボン酸塩、アルコラート、チオアルコラート、およびアミドがあるが、ネオジムが行まし いランナニド化合物である。 ここで使用する 有機アルとニウム化合物は、一般式AIR*X*R*を持 も、11、12*8よび1*1は胃じでも、異なっていても 及い、11、12*8よび1*1は胃じでも、異なっていても 及い。

ルイス塩高は、ランタニド化合物を雑体に転換するのに収立つ。 アセチルアセトン、ケトン、アルコール等が、この目的に使用できる。

使用するルイス酸には、一般式ALX。R:11・1で表わるれ、I がハロゲンであり、R が現化水気器 (例えば、1 ~約20個の政策原子を持つ、アルキ ル. アリール、およびアラルキル書)であり、 nが1、1.5、2 または3に等しい。アルミニウムハロゲン化物、および四項化ケイ素、四塩化スズ、および四項化チタンがある。

ブクジェンをランクニド音有数なの存在下で重合をせる場合、ブクジェン対ランクニド化合物のモル比は、好ましくは 5×10°~ 5×10°、特に 10°~10°の時間であり、A1R'R'R'対ランクニド化合物のモル比は、好ましくは 5~500、特に 10~200である。 ルイス 塩 番対ランクニド化合物の好ましい比は、モル比で少なくと 60.5 であり、特に 1~20の範囲である。 ルイス酸を使用する場合、そのルイス酸中のハロゲン化物対ランタニド化合物の好ましい比は、モル比で 1~10、特に1.5~5の範囲である。

ブラジエンの気合では、 ランクニドを実験はは、 n-ヘキサン、シクロヘキサン、 n-ヘブテン、トルエン、キシレン、ペンゼン、 等の過ぎな指別に指かした溶散として、 あるいはシリカ、 マグネシア、塩化マグネシウムなどの適当な組体上に変

せて使用する。

ブクジェンの重合は、a-ヘキサン、シクロヘキサン、a-ヘブクン、トルエン、キシレン、ベンゼン、等の格割中で行なうか、または移利を使用しない状状量合を行なうこともできる。 重合量反は、一般には・30°C~150°C、計ましくは10°C~40°Cの範囲である。 重合圧力は、他の条件に応じて変えても良い。

ジェンモノマーから作ったポリブクジェンを意味せる。

本見明により製造するブルフボール製品は、ブム100 部当たり約15~約85隻量部 (phr) の、ムーニー結成が約50未換の、 *1111数数條作用によるボリブクジェン・および約85~約15phr の、ムーニー結成が約50未換の、ランクニド数額作用にはは、約75~約25phr の、ムーニー結成が約50未換の、*1111数数値作用によるボリブクジェン・および約25~約75phr の、ムーニー結及が約50未換の、ランクニド数額作用によるボリブクジェンを使用している。 良 奸 な ** は、 ** 50phr の、ムーニー ** は ** 50phr の、ムーニー ** 50phr の、コンクニド ** 50phr の、ムーニー ** 50phr 00phr 00

不認和カルボン酸は、3~8億の炭素原子を持つ。 c . 6 エチレン不認和カルボン酸、供えばメラクリル酸、アクリル酸、ケイ医療およびクロト

本見明に係わるゴルフポール製品では、 約25~ 約45 phr の不姓和カルボン酸の金属塩モ使用する。 より好ましくは、約27~約35 phr の不姓和カルボン酸の金属塩モ使用する。 臭好な結果は、約28~約33 phr の不姓和カルボン酸の金属塩モ使用して得られている。

フリーラジカル関節割つまり放出は、過酸化物である。 過度な過酸化物には、 1.1-ジ(i・ブチルベルオキシ1-3.3.5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルベルベンゾエート、およびa-a ビス(i・ブチルベルオキシ) ジィソブロビレンベンゼ

ンがある。 好ましくは、a-a ビス (t- ブチルベルオキシ) ジイソプロビレンベンゼンと
1.1-ジ (t- ブチルベルオキシ)-3.2.5-トリメチルシクロヘキサンとの組み合わせを使用する。
1867年9月8日公布の米国特許第4,592,497号には、二重開始刑景が開示されている。 この米国特許第4,592,487号の禁張をここに参考として含める。

代表的な無数充填材には、触化豆粕、酸化チタン、および減酸パリウムがあり、約5~約25phrの量で使用する。

本税明に係わるゴルフポール製品は、約40% を越えるシス・1.4合有量および約50余額のムーニー 結反を持つ、VIIII 鉄数條作用によるポリプタジェンを約15~約85phr 、約40% を越えるシス・1.4合

特別平2-268778 (5)

有量および的 60末根のムーニー 粘度を持つ。ランクニド社議作用によるポリプラジエンを約 15~約 85phr 、不認和カルボン雑の金属塩を約 25~約 45phr 、退散化物社議を約 8・2 ~約 2.0 phr 、および推規充填材を約 5 ~約 25phr 含む。

好ましくは、本見明に係わるブルフボール製品は、約40%を越えるシス-1.4含有量および約50米級のムーニーお底を持つ、YIII放放銀作用によるポリプクジェンを約25~約75phr、約40%を超えるシス-1.4含有量および約50米級のムーニー粘度を持つ、ランタニド放保作用によるポリプクジェンを約25~約75phr。 3~8個の双架原子を持つ、ロ、ロエテレン不放和カルボン酸の金属塩を約27~約25phr、透酸化物放解を約6.5~約25phr含む。

乗ら好ましいのは、約90% 以上のシスー1.4合有 量および約60米級のムーニー粘度を持つ。 VIII族 敵域作用によるポリプクジェンを約50、約80% 以 上のシスー1.4合有量および約50米級のムーニー粘

成すべきゴルフボール製品よりもやや大きく。食い塊に切断する。 これらの娘を、ボールカップ食製をたはボールコア食製などのゴルフボール製品の食製の中にいれ、加圧下で高級で硬化させる。 約137°C~171.1°C(2888°F~340°Fの個度を約12~30分間かけるのが適当であることが分かった。 圧力は、加熱および硬化中に食製が飼きを入しなければ、十分である。

本見明のこれらの、および他の特徴は、以下に 示す実施例によりさらによく理解できる。

发展例上

この実施例により、本発明に係わるゴルフボール 収品の製作を設明する。 比較用 2 種、本発明に係わる製品 3 種の、合計 5 種のゴルフボールコアを作った。 これらのコアの組成をよび特性を割し表に示す。

及を持つ、ランタニド地域作用によるポリプクジェンを約50phr、不飽和カルボン酸の金属塩を約28~約33phr、温敏化物地路を約0.5~約0.76phr。 および無視充填材を約5~約25phr 含むゴルフボール製品である。

本見明に係わるゴルフボール製品を形成するに は、二種類のポリプラジエン、カルボン酸の金属 塩、および無視充填材を一峰に混合する。 こん らの成分を最初に複合すると、混合物の温度は、 ポリプクジエンと金属カルボン改造が容易に混合 する構成、好ましくは約93.3°C~約178.7 °C(約 108*7 ~188*7]に上昇する。 洗金は、この上昇 した果皮で、良好な分散が得られるまで、一般に 約3~10分別続ける。 次いで、最合物の温度 も、使用するフリーラジカル網络剤の最高安定品 皮の下端より下に下げる。 それから開始別を尽 合物に加え、その反合物を、フリーラジカル関抗。 前の下方安定量度の最高安定温度より下に抑えな がら、約3~15分間配合する。 この材料を単板 に延ばすか、または棒状に押し出し、そこから形 ..

第 1 表

•					
	比較用		本発明		
	(phr)		(phr)		
成 分	1	. 2	1	2	<u>3</u>
79実触媒作用による					
ポリプタジエン	8	96	15	85	25
ランタニド触媒作用(E				
よるポリプタジエン	100	0	85	15	75
ar.	0	4	0	8	0
不効和カルボン鉄					
の企業性	28	28	28	21	28
加工助射	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5
無機完填材	28	28	28	21	28
进款化物	0.53	6.51	0.53	0.58	0.53
<u>物理特性</u>					
PGA EE MA	80	75	87	82	80
コア型性 (9)	35.2	14.1	25.4	35.4	15.2

251.1 250.7 252.1 251.8 251.2

初期速度(パ/砂)

VIIII 技能保用によるポリプクジェンは、
Enichem Co. から入手したEnichem 42であった。
Enichem 42は、ムーニー特度が約42のニッケル機能作用によるポリプクジェンである。

ランタニド蛙媒作用によるポリプクジエンは、 Shell Co. から入手したShell 1220で、ムーニー 結束が約45であった。

ゴムは、温常の様なマレーシアゴムである天然 ゴム、つまりイソブレンの重合体であった。

不然和カルボン酸の食薬塩は、市場で料果に入手できるジアクリル酸亜鉛であった。

加工助 利は、Electochecから入手した SR-350で あった。 SR-350は、トリメククリル無トリメチ ロールプロバンである。

過載化物触媒は、 8.1phrの Valcup Rおよび 0.43

phr の Verox 231XL の組み合わせであった。
Yulcup Rは、e-e ピス (t- ブチルベルオキシ) ジイソプロピレンペンセンで、Yerox 231XL は、
1.1-リ (t- ブチルベルオキシ)-2.3.6-トリメテルシクロヘキサンである。

これらのコアは、通数化物数据を除いた十ペイの成分を一緒に、約7分間、バンバリーをキサー中で、ゴム双分間で良好に分散するまで混合して調整した。 原合中に温度が約121、1 *C(250*F)に上井した。 次いで、混合物の温度を、四通链化物处理を放弃を定温度より下に延伸しながら、地域を提合した。 次に、混合物をコアスよりもサヤ大きな現にし、その現を通常のゴルフスよりもサヤ大きな現にし、その現を通常のブルフスよりもサヤ大きな現にし、162 *C(325*F)で約15分間加熱した。 次いで、コアを重型から取り出るのコアの物団特性を放棄した。 然収期間の後、これらのコアの物団特性を放棄した。

あられた速度は、微球USCA試験であられた速度と同等であった。 PGA 圧縮比は、市販のPGA 圧 低試験機を使って制定した。 これらの郵度技術 の両方ともゴルフボール業界では領体であり、 ゴルフボール製造技術に積通した者には公知であ

表於例 2

実施表 1 から降たコア、即ち本発明 2 および本 発明 3 の包りに、通常の Suriyaカバーを成形し、 退常のゴルフボール、 Acushnet Co. 製の Pinnacle と一緒に初期速度を放験した。 Pinnacleは、中 型でないコアに Suciyaカバーを付けたツービース ゴルフボールである。 これらの試験の編集を、 下記の第2表に示す。

第 2 表

ブルフボール	初點溫度
Pinnacle	251.7
本 元 明 2	252.57
本壳明3 .	252.59

請求項に示す各数値は、その前に修飾語「約」が 付いていない場合は、修飾語「約」を付けるもの とする。

以下、本発明の実施競技を項に分けて記載する。

- 1) それぞれ約50未満のムーニー粘皮を持つ、2種類のポリプタジェンの混合物、不飽和カルボン酸の金属塩、およびフリーラジカル開始剤から成るゴルフボール。
- 2) 約40%を越えるシス-1.4含有量および約50朱橋のムーニー粘度を持つ、「複数触媒作用によるポリプタジエンを約15~約85phr、約40%を越えるシス-1.4含有量および約50朱橋のムーニー粘度を持つ、ランタニド触媒作用によるポリプタジエンを約15~約85phr、不飽和カルポン酸の金属塩を約25~約45phr、退酸化物触媒を約0.2~約2.0phr、および無複充填材を約5~約25phr 含むゴルフポール
- ま) 抜不約和カルボン酸の金属塩を、ジアクリル酸 亜鉛およびジメタクリル酸亜鉛の中から選択する ことを特徴とする契施難様2記載のゴルフボール。

- 4) 該過酸化物触媒を、1.1-ジ(t- ブチルベルオキシ)-8.8.8- トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルベルベンゾエート、およびa-a ピス(t- ブチルベルオキシ) ジイソプロピレンベンゼンから成るグループから選択することを特徴とする実施整様2記載のゴルフポール。
- 5) 放過酸化物酸媒が、a-a ピス (t-ブチルベルオキシ) ジイソプロピレンペンゼンと1.1-ジ (t-ブチルベルオキシ) -8.8.5- トリメチルシクロヘキサンとの組み合わせであることを特徴とする実施超様 2 記載のゴルフポール。
- 6) 該無視充填材を、酸化亜鉛、酸化チタン、および硫酸パリウムから成るグループから選択することを特徴とする実施数様2記載のゴルフポール。
- 7)(a) 約40%を越えるシス-1.4含有量および約50未 類のムーニー粘度を持つ、7回鉄触媒作用による ポリプタジエン、および約40%を越えるシス -1.4含有量および約50未満のムーニー粘度を持 つ、ランタニド触媒作用によるポリプタジエン から成る、2階級のポリプタジエンの混合物、

- (b) 3~8個の決衆原子を持つ、α、βエチレン 不飽和カルポン酸の金属塩、および
- (c) 過酸化物触媒 から成るゴルフポール。
- 8) 2程類のポリプタジエンの混合物が、約85~約 15phr の質智族触媒作用によるポリプタジエンおよび約1~約85phr の質ランタニド触媒作用によるポリプタジエンから成ることを特徴とする実施 超様7記載のゴルフポール。
- 9) 彼金属塩が約25~約45phrの量で存在し、該過酸化物触媒が約0.2~約2.0phrの量で存在することを特徴とする実施想機8記載のゴルフボール。
- 10) 約5~約25phr の無視充填材をさらに含むこと を特徴とする実施競技9記載のゴルフポール。